



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 644 T2 2004.06.17**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 161 385 B1**

(51) Int Cl.7: **B65D 88/16**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 644.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/03191**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 913 390.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/51913**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(30) Unionspriorität:
263446 05.03.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:
**BLOM, Bas, NL-4818 LD Breda, NL; VAN EIJK,
Peter, NL-4617 JC Bergen op Zoom, NL; VAN DE
POEL, J., Bartholomeus, NL-4691 LG Tholen, NL**

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Verpacken einer hygroskopischen Harzzusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Verpacken hygroskopischer Harze, insbesondere auf das Verfahren zum Verpacken einer hygroskopischen Harzzusammensetzung, wobei dieses Verfahren die Verpackung dieser Zusammensetzung in einem Behälter mit einer Monoschicht aus Polypropylenharz umfasst, dies bei einer Wandstärke des Behälters zwischen 0,25 mm und 0,6 mm. Eine bevorzugte Ausführungsform beinhaltet wenigstens ein Polyamidharz oder einen verträglichen Blend aus Polyphenylenetherharz und Polyamidharz.

[0002] Zahlreiche Harze wie Polyurethane, Polycarbonate, Polyester und Polyamide sowie verschiedene andere Blends, die diese Harze enthalten, besitzen unterschiedlich starke hygroskopische Eigenschaften, d.h. sie absorbieren Luftfeuchtigkeit. Die Herstellung der Harze erfordert besondere Maßnahmen, die die Wasseraufnahme auf ein Minimum beschränken. Harze werden zumeist als Pellets hergestellt, als solche verpackt und zu einer Formpresse oder einem Konverter transportiert und dort zu Handelsprodukten geformt. Üblicherweise durchlaufen die Pellets in der Formpresse einen Trocknungsprozess, der die absorbierte Feuchtigkeit derart stark reduziert, dass Material- und Oberflächenschäden vermieden werden. Pellets, die Wasser vollständig absorbiert haben, benötigen leider extrem langzeitige Trocknungsprozesse, um das Wasser herauszuziehen. Darum ergreifen die Hersteller solcher Harze besondere Maßnahmen, um zum einen zu gewährleisten, dass die Wassermenge, die zusammen mit den Pellets in die Verpackung gerät, im Minimum gehalten wird und zum zweiten, eine Verpackung zu verwenden, die für Feuchtigkeit undurchlässig ist. Die gewöhnlich monatelang vor ihrer Verwendung verpackten Harze machen die Aufnahme von Feuchtigkeit während dieser Phase genauso hochwahrscheinlich wie unerwünscht. Überdies müssen Verpackungskosten gering gehalten werden, da die Verpackungen zumeist nur einmal verwendet und dann entsorgt werden.

[0003] Konventionelle Herstellungsprozesse solcher Harze verwendet des öfteren eine Compound Extruder, der das Harz mit Zusatzkomponenten vermischt. Die Substanz verlässt üblicherweise den Extruder durch eine Düsenanordnung in Form mehrerer Stränge, die zur Kühlung durch ein Wasserbad geführt und für die Verpackung zu Pellets geschnitten werden. Indem die Kühltemperatur des Wasserbades kontrolliert und die Restfeuchte aus den Strängen herausgezogen wird, bevor sie zu Pellets geschnitten werden, ermöglicht dies dem Hersteller die Kontrolle des Feuchtigkeitsgrades der Pellets bis zum Zeitpunkt ihrer Verpackung. Um nun den Wassergehalt sehr gering zu halten, wird eine Verpackung benötigt, die einen sehr niedrigen Grad der Feuchtedurchlässigkeit aufweist. Konventionelle Verpackungen haben oft eine mehrlagige Struktur, wie das Beispiel einer zweilagigen Struktur zeigt, deren Aluminiumfolie mit einer zweiten Schicht verklebt ist, die oft aus Polyäthylen oder Polyvinylchlorid besteht. Dreilagige Strukturen werden ebenso bei Verpackungen verwendet, wobei die Aluminiumfolie zwischen zwei Plastikharz-Lagen in einem Sandwich liegt. Diese konventionellen Verpackungen verfügen zwar über ausreichende Feuchtebarrieren, die den Wassergehalt in den verpackten Harzen gering halten, bedürfen jedoch besonderer Maßnahmen beim Bestücken und Versiegeln, sind sehr kostspielig, nicht recyclebar und müssen nach nur einmaliger Verwendung deponiert oder verbrannt werden.

[0004] Es wurden bereits Verfahren zur Vermeidung der mehrlagigen Verpackungen und der Nutzung eher konventioneller Monoschicht-Verpackungen entwickelt. So wurden beispielsweise monoschichtige Polyethylen-Beutel mit einer Dicke von 0,2 mm zum Verpacken von Polyamidharzen eingesetzt. Deren niedriger Schmelzpunkt verlangt eine starke Abkühlung der Pellets vor der Verpackung, um eine Verformung der Verpackung und ein Kleben der Pellets an der Verpackung zu vermeiden. Um der Temperaturbegrenzung der Polyethylen-Verpackung zu entsprechen und einen möglichst geringen Feuchtigkeitsgrad in den Pellets aufrecht zu erhalten, bedürfen die oben genannten Kühl- und Schneidprozesse der Stränge der Installation spezieller Apparaturen und/oder eine dem entsprechende Nachrüstung. Bisher bekannte Verpackungsarten können die Feuchtigkeitsaufnahme der Harze über einen längeren Zeitraum nicht verhindern, so dass die Harze vor ihrer Umformung getrocknet werden müssen. US-A-4517316 verweist auf regulierte Feuchtigkeitsgrade von Pellets in einer Polyethylenverpackung. Daher ist offensichtlich, dass der Bedarf hinsichtlich verbesserter Methoden für die Verpackung hygroskopischer Harze weiterhin besteht.

[0005] Die Erfindung verweist auf ein Verfahren zum Verpacken einer hygroskopischen Harzzusammensetzung, wobei das Verfahren umfasst, dass die Zusammensetzung in einem Behälter angeordnet wird, der eine Monoschicht aus Polypropylenharz aufweist, wobei diese Monoschicht eine Stärke von zwischen 0,25 und 0,6 mm hat und der Behälter versiegelt wird.

[0006] Eine bevorzugte Ausführungsform umfasst wenigstens ein Harz aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyestern und Polyamiden. Diese und andere Ausführungsformen der Erfindung werden durch die folgende Beschreibung ersichtlich.

[0007] Nach dieser Erfindung ist die Verpackungsstruktur beschaffen aus einer Monoschicht aus Polypropylenharz, wobei diese Monoschicht eine Stärke von zwischen 0,25 und 0,60, vorzugsweise von zwischen 0,28 und 0,40 mm aufweist. Die Verpackungsstruktur enthält keine Metallschicht, wie z.B. eine Aluminiumfolie. Die Größe dieser Verpackung kann beträchtlich variieren zwischen sehr kleinen Verpackungen mit wenigen Gramm Materialgewicht bis zu solchen, die Großverpackungen von 500 kg und mehr auskleiden. Nach der Bestückung der Verpackung mit der erwünschten Materialmenge kann diese auf konventionelle Art, beispielsweise

se mittels Hitze oder Verkleben, versiegelt werden. Die Herstellung der Verpackung kann mit bekannten herkömmlichen Methoden erfolgen.

[0008] Die vorliegende Erfindung wird zum Verpacken hygroskopischer Harzzusammensetzungen angewendet. Eine solche hygroskopische Harzzusammensetzung beinhaltet jedes Harz, das die Begrenzung der Feuchtigkeitsaufnahme auf unter 0,15 Gew.-%, vorzugsweise noch unter 0,10 Gew.-%, über einen Zeitraum von 20 Wochen nach der Verpackung halten muss. Diese Erfindung ist besonders nützlich bei der Verpackung von Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyestern und Polyamiden sowie unterschiedliche Blends und Mischungen, die wenigstens eines der oben genannten Harze enthalten.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung umfasst die Harzzusammensetzung aus mindestens einem Polyamidharz. Das Polyamid enthaltende Harz kann durchaus ein konventionelles Polyamidharz sein, wie beispielsweise Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-12, oder auch ein gefülltes Polyamid, das zum Beispiel Glasfasern und/oder Mineralfüllstoffe enthält. Als Alternative kann das Polyamidharz auch aus einem verträglich gemachtem Blend zusammengesetzt sein, das mindestens ein Polyamid und ein zweites Harz wie z.B. Elastomer oder Polyphenylenetherharz enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Harzzusammensetzung einen verträglich gemachten Blend aus einem Polyphenylenetherharz und einem Polyamidharz.

[0010] Verträgliche Blends, die aus einem Polyphenylenetherharz und einem Polyamidharz bestehen, sind allgemein bekannt. Diese Blends werden üblicherweise mittels reaktiver Compound Techniken, die den Zusatz eines Verträglichkeitsagens für Zusammensetzungen aus Polyphenylenetherharz und Polyamidharz benötigen, hergestellt. Es wird angenommen, dass das Verträglichkeitsagens Reaktionsprodukte zwischen dem Polyphenylenetherharz und dem Polyamidharz bewirken, und dass diese Reaktionsprodukte die Verträglichkeit zwischen dem Polyphenylenetherharz und dem Polyamidharz verstärken. Die verbesserte Verträglichkeit resultiert in einer Steigerung physikalischer Eigenschaften, wie z.B. eine erhöhte Dehnbarkeit. Die erläuternden Verträglichkeitsagenzien für Blends aus Polyphenylenetherharz und Polyamidharz beinhalten Zitronensäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Apfelsäure sowie deren diverse Derivate.

[0011] Da das Verhältnis von Polyphenylenetherharz zu Polyamidharz in einem weiten Umfang variieren kann, sollte es vorzugsweise so angepasst werden, dass das Polyamidharz in der kontinuierlichen Phase bleibt. Vorzugsweise beansprucht das Polyamidharz mindestens etwa 40 Gew. % der gesamten Harzzusammensetzung. Das bevorzugte Resultat eines erhöhten Polyamidgehaltes liegt in der gesteigerten Dehnbarkeit und verbessertem Fluss. Die Harzzusammensetzungen können mehr als einen Polyamidtyp, wie ein Blend von Nylon-6 und Nylon-6,6, enthalten. Wenn eine Mischung von Nylon-6 und Nylon-6,6 verwendet wird, ist eine Begrenzung der Nylon-6 Menge oft bevorzugt, um damit ein Maximum der Hitzeresistenz von kompatibilisierten Blends aus Polyphenylenetherharz und Polyamidharz zu erreichen. Geringere Mengen von Nylon-6 erweisen sich dann als nützlich, wenn damit bestimmte physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise Dehnbarkeit, verbessert werden. Vielmehr kann das Amin zum Säure-Endgruppen Verhältnis des Polyamidharzes oder der Polyamidharz-Mischung genauso variiert werden wie die relative Viskosität des Polyamids als Bestandteil der Harzzusammensetzung. Diese Variationen sind für die Feineinstellung bestimmter physikalischer Eigenschaften, die für die endgültige Zusammensetzung angestrebt werden, von Nutzen.

[0012] Die Polyphenylenetherharze der hier vorliegenden Erfindung schließen alle bekannten Polyphenylenetherharze mit ein. Zu den bevorzugten Harzen gehören Poly(2,6-dimethylphenylenether) sowie die Copolymerharze aus 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Diese und andere Variationen der Polyamide und Polyphenylenetherharze sind von der Erfindung umfasst. In Zusammensetzungen, deren hohe Hitzeresistenz den Erfordernissen von beispielsweise Öfen zum Härten von Lacken entsprechen muss, sollen die Polyphenyletherharze ebenso eine höhere Glasübergangstemperatur (d.h. T_g) als die Ofentemperatur aufweisen, wie die Verwendung von Polyamidharz einen höheren Schmelzpunkt (d.h. T_m) als die Ofentemperatur haben soll. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Polyphenylenetherharz Copolymerharze von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol, und das Polyamid umfasst Nylon-6,6. Andere Variationen der Harze, die auf ähnlichen Prinzipien beruhen, sind ebenso von großem Nutzen.

[0013] Der kompatibilisierte Blend, bestehend aus Polyphenylenetherharz und Polyamidharz, darf zusätzliche Stoffe enthalten, die die Modifikation bestimmter Eigenschaften herbeiführen, wie Elastomere zur Erhöhung der Dehnbarkeit. Zu den in diesem Zusammenhang bekannten hilfreichen Elastomeren gehören z.B. Styrolblockcopolymer und diverse säurefunktionalisierte Ethylenpropylencopolymer. (z.B. EP-gepfropfte Maleinanhydride). Andere Modifikatoren weisen Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, flammenhemmende Mittel, Pigmente, Farbstoffe, mineralische Füllstoffe und Verstärkungsmittel auf.

[0014] Ein Vorzug der hier vorliegenden Erfindung besteht darin, dass konventionelle Herstellungsprozesse, wobei das zu verpackende Harz den Compound Extruder durch eine Düse in Form mehrerer Stränge verlässt, in einem Wasserbad gekühlt und für die Verpackung zu Pellets geschnitten wird, sehr schnell herbeigeführt werden können. Die Temperatur der Pellets kann zwischen 50° und etwa 110° gehalten werden, wobei vorzugsweise eine Temperatur zwischen 50° und 80° eine signifikante Verformung der Verpackung und ein Kleben der Pellets an der Verpackung verhindert.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0015] Ein verträglich gemachter Harzblend von Polyamid-6,6 und Polyphenylenetherharz wurde in einem Doppelschnecken-Extruder mittels an sich bekannter Methoden hergestellt. Das Harz verließ den Extruder durch eine konventionelle Düse in Form von Extrudatsträngen. Die Stränge passierten ein Wasserbad, wurden danach luftgekühlt, um noch bestehende Restfeuchte herauszuziehen. Die gekühlten Stränge wurden in Pellets von ca. 4 mm × 3 mm geschnitten. Die Temperatur der Pellets lag etwa zwischen 50° und etwa 70°. Verpackt wurden die Pellets in einen Sack aus Polyethylenharz mit einer Stärke von 0,2 mm. Dieser Sack verformte sich und einige der Pellets klebten daran fest. Der Polyethylen-Sack erwies sich innerhalb dieser Pellet-Temperatur als unakzeptabel. Pellets mit einer Temperatur zwischen etwa 50° und etwa 70° wurden in einen Sack aus Polypropylenharz mit einer Stärke von 0,14 mm verpackt. Der Polypropylen-Sack blieb unverformt. Um das Verformen und Kleben der Pellets am Polypropylen-Sack zu vermeiden, wurden die Pellets auf etwa unter 50° gekühlt.

Beispiel 2 (Vergleich)

[0016] Um die Feuchtigkeitsaufnahme von Pellets in unterschiedlichen Verpackungsstrukturen zu testen, wurden Pellets bestehend aus einem auf konventionelle Weise verträglich gemachten Harzblend aus Polyamid-6,6 und Polyphenylenetherharz in dünne Wandsäcke verpackt und auf ihr Gew.-% Wasseraufnahme über einen bestimmten Zeitraum unter atmosphärischen Bedingungen mit einer relativen Feuchtigkeit von etwa 50–70% untersucht.

Tage	PE/AI	PE @ 0,2 mm	Papier/AI
0	0,04	0,09	0,07
21	0,08	0,09	0,06
63	0,10	0,20	0,06
97	0,08	0,12	0,07
139	0,10	0,26	0,07

[0017] PE/AI ist eine zweilagige Verpackung aus Polyethylen mit einem Futter aus Aluminium-Folie.

[0018] Aus den dargestellten Daten wird ersichtlich, dass Verpackungsstrukturen, die eine Metallschicht enthalten, ausgezeichnete Feuchtigkeit hemmende Eigenschaften aufweisen, und als Resultat daraus auch nach 139 Tagen nur geringe Mengen an Feuchtigkeit aufnehmen. Hingegen sind Polyethylenverpackungen, wie sie überall zur Verfügung stehen, für eine Langzeitlagerung wegen ihrer hohen Feuchtigkeitsaufnahme ungeeignet.

Beispiel 3

[0019] Um eine Vergleichsmöglichkeit der Feuchtigkeitsaufnahme von Pellets in Verpackungen herstellen zu können, wurden Säcke aus einem dünnen PE/AI Laminat mit Säcken bestehend aus einer Monoschicht aus Polypropylen Verpackungsstrukturen ohne Metallschicht verglichen. Es wurden Pellets eines konventionell verträglich gemachten Harzblend aus Polyamid-6,6 und Polyphenylenetherharz verpackt und auf ihr Gew.-% Wasser über einen bestimmten Zeitraum getestet. Die gefüllten Säcke wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit einer relativen Feuchtigkeit von 50–70% gelagert. Die Dicke der Polypropylen-schicht betrug 0,3 mm plus/minus 0,01 mm.

Wochen	PE/AI	PP
4	0,14	0,14
8	0,12	0,11
12	0,12	0,12
16	0,12	0,12
20	0,12	0,12

[0020] Wie aus den Daten deutlich erkennbar, hat sich die Monoschicht Polypropylen Verpackung auf unerwartete Weise genauso gut bewährt wie – selbst wenn ein experimenteller Fehler nicht ausgeschlossen wird – die zweischichtige Verpackung aus Polypropylen/Aluminium, die gewöhnlich verwendet wird. Als Verpackung außerhalb des Bereiches der hier vorgestellten Erfindung, und versehen mit einer Wandstärke von 0,2 mm, wird Polypropylen eine viel zu hohe Wassermenge aufnehmen. Es war unerwartet, dass mit dieser Methode und diesem Behälter ein solch geringer Feuchtigkeitsgrad erreicht werden konnte.

[0021] Diese Daten beweisen, dass die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Verpacken eines hygroskopischen Stoffes umfasst, wobei die Feuchtigkeitsaufnahme hier weniger als 0,15 Gew.% nach 20 Wochen beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verpacken einer hygroskopischen Harzzusammensetzung, wobei das Verfahren umfasst, dass man die hygroskopische Zusammensetzung so in einen Behälter anordnet, dass die Feuchtigkeitsaufnahme durch die hygroskopische Zusammensetzung auf weniger als 0,15 Gew.% nach 20 Wochen begrenzt wird, wobei der Behälter eine Monoschicht aus Polypropylenharz aufweist, wobei die Monoschicht eine Dicke von zwischen 0,25 mm und 0,60 mm hat, und bei der man den Behälter versiegelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hygroskopische Zusammensetzung wenigstens ein Harz aufweist aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyestern und Polyamiden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hygroskopische Zusammensetzung wenigstens ein Polyamidharz oder einen Blend enthaltend wenigstens ein Polyamidharz, aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hygroskopische Zusammensetzung einen verträglich gemachten Blend aus wenigstens einem Polyamidharz und wenigstens einem Polyphenylenetherharz aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass man bei dem Verfahren das hygroskopische Material, welches eine Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 110°C hat, verpackt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monoschicht eine Dicke zwischen 0,28 mm und 0,40 mm hat.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hygroskopische Zusammensetzung in Form von Pellets ist, wobei das Verfahren umfasst, dass man die Pellets in den Behälter platziert, wobei die Pellets eine Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 110°C haben.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hygroskopische Zusammensetzung wenigstens ein Harz aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyestern und Polyamiden aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Monoschicht eine Dicke zwischen 0,28 mm und 0,40 mm hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen